

Zusatzpatent zum Patent: —

Anmeldetag: 14. VII. 1966 (WP 39 c / 118 740)

Priorität: —

Ausgabetag: 20. IX. 1967

Kl.: 39 c, 16

IPK.: C 08 g

DK.:

Erfinder zugleich Inhaber:

Dipl.-Chem. Robert Becker, Berlin

Dr. Adolf Gesierich, Berlin

Heinz Priebe, Berlin

Dr. Alfred Wende, Berlin

Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Verbindungen auf der Grundlage von Fettsäuretriglyceriden mit konjugierten Doppelbindungen oder deren Maleinsäureanhydrid-Addukten.

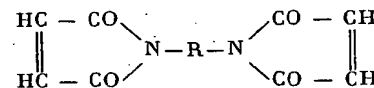
Es ist bekannt, Fettsäuretriglyceride oder die entsprechenden Fettsäuren, die konjugierte Doppelbindungen aufweisen, oder deren Additionsprodukte mit den Anhydriden α,β -ungesättigter Dikarbonsäuren mit Dikarbonsäuren und Polyalkoholen zu Polyestern umzusetzen, wobei je nach der gewählten Verfahrensweise und der Art der Ausgangsstoffe Lack- oder Gießharze erhalten werden. Die Additionsprodukte selbst der genannten Fettsäuren oder di- bzw. trimerisierte ungesättigte Fettsäuren mit beispielsweise Maleinsäureanhydrid sind als Anhydrid-Härter für Epoxydharze bekannt. Weiterhin ist bekannt, di- oder trimerisierte ungesättigte Fettsäuren mit Di- oder Polyaminen zu hochmolekularen Polyamiden umzusetzen. Wird hierbei die Umsetzung so geführt, daß die Verfahrensprodukte einen Überschuß von Aminogruppen enthalten, so ergeben sich gute aminische Härtungsmittel für Epoxydharze.

Die Erfindung bezweckt die Herstellung neuer hochmolekularer Verbindungen mit technisch interessanten Eigenschaften.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Verbindungen auf der Grundlage von Fettsäuretriglyceriden mit konjugierten Doppelbindungen zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst,

daß die Fettsäuretriglyceride mit zweifach ungesättigten Diimiden der allgemeinen Formel:



worin R zweiwertige aliphatische oder aromatische Reste darstellt, oder daß Maleinsäureanhydrid-Addukte der Fettsäuretriglyceride mit aliphatischen und/oder aromatischen Di- oder Polyaminen in organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 20 und 150 °C umgesetzt werden.

Als Fettsäuretriglyceride kommen für die Erfindung vorzugsweise Öle nach der Art des chinesischen Holzöls in Betracht. Geeignete Diimide sind beispielsweise solche, die durch Umsetzung von 2 Mol Maleinsäureanhydrid mit einem Mol eines Di- oder Polyamins, beispielsweise Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Dipropylentriamin, m-Phenylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan usw., erhalten werden. Die genannten Amine sind auch für die Umsetzung mit den Maleinsäureanhydrid-Addukten geeignet. Die Verfahrensprodukte sind nieder- bis hochviskose Flüssigkeiten oder thermoplastische Harze, die in üblichen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Sie können mit bekannten Epoxydharzen zu duroplastischen Verbindungen vernetzt werden und ergeben dann Gießharze, Klebharze oder Überzugsstoffe hoher Elastizität, guter Korrosionsbeständigkeit und ausgezeichnete

ter elektrischer Eigenschaften. Werden erfindungsgemäß mit aliphatischen Aminen hergestellte Produkte mit Epoxydverbindungen umgesetzt, so erfolgt die Aushärtung, im Gegensatz zu den bekannten Polyamiden, bereits bei Raumtemperatur zu befriedigenden Endprodukten. Bei Aushärtung mit Polyanhydriden erhält man Produkte, die auf Grund ihrer Imidgruppierung eine hohe Temperaturbeständigkeit, gleichzeitig aber auch gute Elastizität und Beständigkeit gegen aggressive Medien aufweisen. Diese Produkte können besonders als Klebharze oder als Lacke verwendet werden. Werden die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte mit Verbindungen umgesetzt, die mehr als eine Anhydridgruppe enthalten, beispielsweise mit den als Ausgangsstoffe benutzten Fettsäuretriglycerid-Maleinsäureanhydrid-Addukten, so erhält man je nach der Funktionalität der eingesetzten Komponenten thermo- oder duroplastische Polyimide. Sollen diese Verbindungen als Lackharz eingesetzt werden, so sind auf Grund der längeren Gebrauchsdauer des Reaktionsgemisches besonders die mit aromatischen Aminen hergestellten Produkte geeignet. Benutzt man für die Erfindung Fettsäuretriglyceride, die mehr als zwei konjugierte Doppelbindungen im Molekül besitzen, also beispielsweise Holzöl, so ist es mitunter zweckmäßig, die nach der Maleinsäureanhydrid- bzw. Imidanlagerung verbleibende isolierte Doppelbindung zur Verbesserung der Lagerbeständigkeit der Verfahrensprodukte beispielsweise durch Halogenierung oder Hydrierung abzusättigen. Als ungesättigte Komponenten für die Umsetzung mit den oben beschriebenen ungesättigten Diimiden bzw. Maleinsäureanhydrid-Addukt für die Umsetzung mit Aminen können auch solche Produkte verwendet werden, die im Molekül Polyestergruppierungen enthalten, z. B. ein aus einem Holzöl-Maleinsäureanhydrid-Addukt, Diol und Dikarbonsäure gebildeter Polyester, an dem noch ein oder mehrere Elaeostearinsäurereste je Holzölmolekül vorhanden bzw. die entsprechenden Maleinsäureanhydrid-Addukte noch für Umsetzungen frei sind. Weiterhin ist es möglich, an eventuell noch verfügbare konjugierte Doppelbindungen Akrylnitril anzulagern. Derartige nitrilgruppenhaltige Verbindungen eignen sich besonders gut als Klebharze.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele näher erläutert, wobei auch auf die jeweiligen Einsatzgebiete verwiesen wird.

Beispiel 1:

236 Gewichtsteile eines Holzöl-Maleinsäureanhydrid-Addukts (Anhydridäquivalent 471) werden in 150 Gewichtsteilen eines Gemisches aus gleichen Teilen Xylol und Äthylglykol gelöst und unter Eiskühlung und Rühren mit einer Lösung von 100 Gewichtsteilen Dipropylentriamin in 150 Gewichtsteilen des genannten Lösungsmittelgemisches versetzt. Anschließend werden Lösungsmittel und überschüssiges Amin durch Destillation entfernt. Der Rückstand ist ein farbloses Imidamin-Weichharz mit einem Stickstoffgehalt von 15%. Er wird mit Äthylglykol auf einen Festkörpergehalt von 65% verdünnt. Die erhaltene Lösung, die eine Viskosität von 8300 cP besitzt, wird im Gewichtsverhältnis 1,5 : 1 mit einem bekannten Epoxdharz vermischt, das ein Epoxdäquivalent von 205 und eine Viskosität von 2500 cP hat. Wird dieses Gemisch auf einen geeigneten Untergrund aufgetragen, so resultiert nach 8 Std.

ein staubtrockener Lackfilm.

Beispiel 2:

100 Gewichtsteile eines nach Beispiel 1 hergestellten Imidamin-Weichharzes (H-Äquivalent 195) werden mit 100 Gewichtsteilen des im Beispiel 1 erwähnten Epoxdharzes bei Raumtemperatur vermischt. Die Mischung wird in eine Form gegossen und ist nach 24 Std. Lagerung bei Raumtemperatur zu einem elastischen Formkörper ausgehärtet.

Beispiel 3:

228 Gewichtsteile eines Holzöl-Maleinsäureanhydrid-Addukts (Anhydridäquivalent 682) werden in 150 Gewichtsteilen Äthylglykol gelöst und dann unter Kühlen und Rühren mit einer Lösung von 69 Gewichtsteilen Diäthylentriamin in 100 Gewichtsteilen Äthylglykol versetzt. Anschließend werden im Vakuum 100 Gewichtsteile überschüssiges Amin und Lösungsmittel abdestilliert. Die verbleibende Lösung hat einen Festkörpergehalt von 60%, eine Viskosität von 2750 cP und einen Stickstoffgehalt von 4,05%. Nach dem Vermischen im Gewichtsverhältnis 2 : 1 mit dem im Beispiel 1 erwähnten Epoxdharz und Auftragen auf einen geeigneten Untergrund ergibt das Produkt innerhalb 16 Std. einen staubtrockenen Lackfilm.

Beispiel 4:

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes Imidamin-Weichharz wird mit Äthylglykol auf einen Festkörpergehalt von 25% verdünnt. 380 Gewichtsteile dieser Lösung, die ein H-Äquivalent von 722 aufweist, werden mit 117 Gewichtsteilen eines Holzöl-Maleinsäureanhydrid-Addukts vom Anhydridäquivalent 471 vermischt. Das Gemisch ergibt nach dem Auftragen auf einen geeigneten Untergrund nach 24 Std. einen staubtrockenen Lackfilm, der zur Erzielung eines höheren Glanzes noch 2 Std. bei 100 °C nachgehärtet wird.

Beispiel 5:

Eine 25%ige Imidamin-Weichharz-Lösung in Äthylglykol (H-Äquivalent 722), ein Holzöl-Maleinsäureanhydrid-Addukt (Anhydridäquivalent 171) und ein handelsübliches Epoxdharz (Epoxdäquivalent 210, Viskosität 2200 cP) werden in den Äquivalentverhältnissen H-Äquivalent : Anhydridäquivalent : Epoxdäquivalent wie 1 : 1 : 1; 2 : 1 : 2; 3 : 1 : 1 und 2 : 1 : 3 vermischt. Jede dieser Lösungen ergibt nach Auftragen auf einen geeigneten Metalluntergrund und einer Härtung von einer Stunde bei 100 °C glänzende, hochelastische Lackfilme mit ausgezeichneter Haftung auf Metall. Wird die Härtung bei Raumtemperatur vorgenommen, so sind die Lackfilme nach 12 bis 20 Std. staubtrocken.

Beispiel 6:

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes Imidamin-Weichharz wird mit Äthylglykol auf eine Lösung mit 80% Festkörpergehalt eingestellt. Durch Vermischen von 100 Gewichtsteilen dieser Lösung mit 85 Gewichtsteilen des im Beispiel 1 erwähnten handelsüblichen Epoxdharzes erhält man einen Klebstoff, der u. a. zum Verkleben von Metallen geeignet ist. Verklebungen von AlMg 3-Legierungen, die 2 Std. bei 100 °C ausgehärtet wurden, zeigen eine durchschnittliche Zugfestigkeit von 1,6 kp/mm².

ter elektrischer Eigenschaften. Werden erfindungsgemäß mit aliphatischen Aminen hergestellte Produkte mit Epoxydverbindungen umgesetzt, so erfolgt die Aushärtung, im Gegensatz zu den bekannten Polyamiden, bereits bei Raumtemperatur zu befriedigenden Endprodukten. Bei Aushärtung mit Polyanhydriden erhält man Produkte, die auf Grund ihrer Imidgruppierung eine hohe Temperaturbeständigkeit, gleichzeitig aber auch gute Elastizität und Beständigkeit gegen aggressive Medien aufweisen. Diese Produkte können besonders als Klebharze oder als Lacke verwendet werden. Werden die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte mit Verbindungen umgesetzt, die mehr als eine Anhydridgruppe enthalten, beispielsweise mit den als Ausgangsstoffe benutzten Fettsäuretriglycerid-Maleinsäureanhydrid-Addukten, so erhält man je nach der Funktionalität der eingesetzten Komponenten thermo- oder duroplastische Polyimide. Sollen diese Verbindungen als Lackharz eingesetzt werden, so sind auf Grund der längeren Gebrauchsdauer des Reaktionsgemisches besonders die mit aromatischen Aminen hergestellten Produkte geeignet. Benutzt man für die Erfindung Fettsäuretriglyceride, die mehr als zwei konjugierte Doppelbindungen im Molekül besitzen, also beispielsweise Holzöl, so ist es mitunter zweckmäßig, die nach der Maleinsäureanhydrid- bzw. Imidanlagerung verbleibende isolierte Doppelbindung zur Verbesserung der Lagerbeständigkeit der Verfahrensprodukte beispielsweise durch Halogenierung oder Hydrierung abzusättigen. Als ungesättigte Komponenten für die Umsetzung mit den oben beschriebenen ungesättigten Diimiden bzw. Maleinsäureanhydrid-Addukt für die Umsetzung mit Aminen können auch solche Produkte verwendet werden, die im Molekül Polyestergruppierungen enthalten, z. B. ein aus einem Holzöl-Maleinsäureanhydrid-Addukt, Diol und Dikarbonsäure gebildeter Polyester, an dem noch ein oder mehrere Elaeostearinsäurereste je Holzölmolekül vorhanden bzw. die entsprechenden Maleinsäureanhydrid-Addukte noch für Umsetzungen frei sind. Weiterhin ist es möglich, an eventuell noch verfügbare konjugierte Doppelbindungen Akrylnitril anzulagern. Derartige nitrilgruppenhaltige Verbindungen eignen sich besonders gut als Klebharze.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele näher erläutert, wobei auch auf die jeweiligen Einsatzgebiete verwiesen wird.

Beispiel 1:

236 Gewichtsteile eines Holzöl-Maleinsäureanhydrid-Addukts (Anhydridäquivalent 471) werden in 150 Gewichtsteilen eines Gemisches aus gleichen Teilen Xylol und Äthylglykol gelöst und unter Eiskühlung und Rühren mit einer Lösung von 100 Gewichtsteilen Dipropylen-triamin in 150 Gewichtsteilen des genannten Lösungsmittelgemisches versetzt. Anschließend werden Lösungsmittel und überschüssiges Amin durch Destillation entfernt. Der Rückstand ist ein farbloses Imidamin-Weichharz mit einem Stickstoffgehalt von 15%. Er wird mit Äthylglykol auf einen Festkörpergehalt von 65% verdünnt. Die erhaltene Lösung, die eine Viskosität von 8300 cP besitzt, wird im Gewichtsverhältnis 1,5 : 1 mit einem bekannten Epoxydharz vermischt, das ein Epoxydäquivalent von 205 und eine Viskosität von 2500 cP hat. Wird dieses Gemisch auf einen geeigneten Untergrund aufgetragen, so resultiert nach 8 Std.

ein staubtrockener Lackfilm.

Beispiel 2:

100 Gewichtsteile eines nach Beispiel 1 hergestellten Imidamin-Weichharzes (H-Äquivalent 195) werden mit 100 Gewichtsteilen des im Beispiel 1 erwähnten Epoxydharzes bei Raumtemperatur vermischt. Die Mischung wird in eine Form gegossen und ist nach 24 Std. Lagerung bei Raumtemperatur zu einem elastischen Formkörper ausgehärtet.

Beispiel 3:

228 Gewichtsteile eines Holzöl-Maleinsäureanhydrid-Addukts (Anhydridäquivalent 682) werden in 150 Gewichtsteilen Äthylglykol gelöst und dann unter Kühlen und Rühren mit einer Lösung von 69 Gewichtsteilen Diäthylentriamin in 100 Gewichtsteilen Äthylglykol versetzt. Anschließend werden im Vakuum 100 Gewichtsteile überschüssiges Amin und Lösungsmittel abdestilliert. Die verbleibende Lösung hat einen Festkörpergehalt von 60%, eine Viskosität von 2750 cP und einen Stickstoffgehalt von 4,05%. Nach dem Vermischen im Gewichtsverhältnis 2 : 1 mit dem im Beispiel 1 erwähnten Epoxydharz und Auftragen auf einen geeigneten Untergrund ergibt das Produkt innerhalb 16 Std. einen staubtrockenen Lackfilm.

Beispiel 4:

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes Imidamin-Weichharz wird mit Äthylglykol auf einen Festkörpergehalt von 25% verdünnt. 380 Gewichtsteile dieser Lösung, die ein H-Äquivalent von 722 aufweist, werden mit 117 Gewichtsteilen eines Holzöl-Maleinsäureanhydrid-Addukts vom Anhydridäquivalent 471 vermischt. Das Gemisch ergibt nach dem Auftragen auf einen geeigneten Untergrund nach 24 Std. einen staubtrockenen Lackfilm, der zur Erzielung eines höheren Glanzes noch 2 Std. bei 100 °C nachgehärtet wird.

Beispiel 5:

Eine 25%ige Imidamin-Weichharz-Lösung in Äthylglykol (H-Äquivalent 722), ein Holzöl-Maleinsäureanhydrid-Addukt (Anhydridäquivalent 171) und ein handelsübliches Epoxydharz (Epoxydäquivalent 210, Viskosität 2200 cP) werden in den Äquivalentverhältnissen H-Äquivalent : Anhydridäquivalent : Epoxydäquivalent wie 1 : 1 : 1; 2 : 1 : 2; 3 : 1 : 1 und 2 : 1 : 3 vermischt. Jede dieser Lösungen ergibt nach Auftragen auf einen geeigneten Metalluntergrund und einer Härtung von einer Stunde bei 100 °C glänzende, hochelastische Lackfilme mit ausgezeichneter Haftung auf Metall. Wird die Härtung bei Raumtemperatur vorgenommen, so sind die Lackfilme nach 12 bis 20 Std. staubtrocken.

Beispiel 6:

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes Imidamin-Weichharz wird mit Äthylglykol auf eine Lösung mit 80% Festkörpergehalt eingestellt. Durch Vermischen von 100 Gewichtsteilen dieser Lösung mit 85 Gewichtsteilen des im Beispiel 1 erwähnten handelsüblichen Epoxydharzes erhält man einen Klebstoff, der u. a. zum Verkleben von Metallen geeignet ist. Verklebungen von AlMg 3-Legierungen, die 2 Std. bei 100 °C ausgehärtet wurden, zeigen eine durchschnittliche Zugfestigkeit von 1,6 kp/m².

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Beispiel 7:

Holzöl und Maleinsäureanhydrid werden miteinander 2 Std. bei 90 °C unter Stickstoff erhitzt, wobei das Mengenverhältnis so gewählt ist, daß je Mol einer konjugierten Doppelbindung im Holzöl ein Mol Maleinsäureanhydrid eingesetzt wird. 73 Gewichtsteile des Reaktionsprodukts werden mit einer Lösung von 14,8 Gewichtsteilen Diaminodiphenylmethan in 20 Gewichtsteilen Zyklohexanon vermischt. Nach dem Verdünnen mit 80 Gewichtsteilen Butylazetat wird eine halbe Stunde unter Stickstoff auf 50 °C erwärmt. Wird die erhaltene Lösung gegebenenfalls nach Vermischen mit geeigneten Pigmenten auf Metall, Glas oder Holz aufgetragen, so erhält man ausgezeichnet lufttrocknende Überzüge, die sich durch hohen Glanz, Chemikalienfestigkeit und sehr gute Elastizität auszeichnen. Die Dauertemperaturbeständigkeit beträgt mindestens 155 °C.

Beispiel 8:

73 Gewichtsteile eines wie im Beispiel 7 hergestellten Holzöl-Maleinsäureanhydrid-Addukts werden mit einer Lösung von 8 Gewichtsteilen m-Phenylendiamin in 20 Gewichtsteilen Zyklohexanon vermischt. Nach dem Verdünnen mit 80 Gewichtsteilen Butylazetat wird eine halbe Stunde unter Stickstoff auf 50 °C erwärmt. Die erhaltene Lösung läßt sich wie im Beispiel 7 erwähnt verwenden.

Beispiel 9:

73 Gewichtsteile eines wie im Beispiel 7 hergestellten Holzöl-Maleinsäureanhydrid-Addukts werden mit einer Lösung von 8,7 Gewichtsteilen Hexamethyldiamin in 20 Gewichtsteilen Zyklohexanon vermischt. Nach dem Verdünnen mit 80 Gewichtsteilen Butylazetat wird eine halbe Stunde unter Stickstoff auf 50 °C erwärmt. Die erhaltene Lösung kann entsprechend den Angaben des Beispiels 7 verwendet werden.

Beispiel 10:

117 Gewichtsteile Holzöl und 19,6 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid werden miteinander unter Stickstoff 2 Std. bei 90 °C umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird

mit 120 Gewichtsteilen Butylazetat verdünnt und nach Zusatz von 19,8 Gewichtsteilen Diaminodiphenylmethan unter Stickstoff eine halbe Stunde auf 50 °C erwärmt. Die erhaltene Lösung kann entsprechend den Angaben des Beispiels 7 verwendet werden.

Beispiel 11:

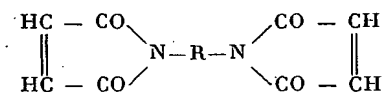
117 Gewichtsteile Holzöl und 40,2 Gewichtsteile N,N-(1,3-phenyl)-dimaleinsäureimid werden in 300 Volumenteilen Butylazetat gelöst und eine Stunde auf 70 °C erwärmt. Die erhaltene Lösung ist als Lack entsprechend den Angaben des Beispiels 7 anwendbar. Glanz, Härte und Chemikalienfestigkeit des Lackfilms lassen sich durch etwa einstündiges Nachhärten bei 110 °C noch verbessern.

Beispiel 12:

117 Gewichtsteile Holzöl und 41,4 Gewichtsteile N,N-(1,6-hexan)-dimaleinsäureimid werden in 300 Volumenteilen Butylazetat gelöst und eine Stunde auf 70 °C erwärmt. Die erhaltene Lösung ist als Lack entsprechend den Angaben der Beispiele 7 und 11 anwendbar.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Verbindungen auf der Grundlage von Fettsäuretriglyceriden mit konjugierten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuretriglyceride mit zweifach ungesättigten Diimiden der allgemeinen Formel:



worin R zweiwertige aliphatische oder aromatische Reste darstellt, oder daß Maleinsäureanhydrid-Addukte der Fettsäuretriglyceride mit aliphatischen und/oder aromatischen Di- oder Polyaminen in organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 20 und 150 °C umgesetzt werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)